

Vpliv temperature karbonizacije na oksireaktivnost trdnih goriv, izdelanih iz kosovskega lignita. Aplikacije DTA.

UDK: 662.741
ASM/SLA: RMJ 43

Bogomir Dobovišek

Karbonizacija naših rjavih premogov in lignitov postaja danes, ko smo ob spoznanju, da lahko ostanemo neodvisni predvsem ob domačih surovinah, ponovno zanimiva. S tem člankom skušamo opozoriti na obširno in pomembno delo, ki je bilo na tem področju opravljeno pred letom 1960. Prispevek, ki ga objavljamo, je samo del še neobjavljenega gradiva iz preiskav, izvedenih po simpoziju »Železarstvo in ligniti«, ki je bil leta 1960 v Portorožu. Delo obravnava vpliv temperature karboniziranja na oksireaktivnost različno dobljenih polkoksov in koksov, predvsem pa se ponovno vrača k diferencialno termični analizi in njeni uporabi za hitro preiskavo nekaterih fizikalnih in kemičnih lastnosti trdnih goriv.

I. UVOD

Gorenje trdnih goriv spremlja več procesov, kot npr. odpravljanje vlage, izločanje hlapnih snovi, zgorevanje trdnega ogljika, pri višjih temperaturah tudi nataljevanje pepela itd. Najvažnejše je seveda samo gorenje. To je kemični proces, ki je odvisen predvsem od adsorpcijsko kemične aktivnosti površine trdnih goriv. Na površini se najprej adsorbira kisik, šele nato stopi z ogljikom v kemično reakcijo. Intenzivnost tega procesa je odvisna od kinetičnih pogojev, v katerih poteka, in od kristalne strukture ogljika v gorivih¹ ter od navzočnosti katalizatorjev. Posebno ugodno vplivajo dodatki natrijevih in kalijevih soli².

Sprememba aktivnosti površine in njene velikosti povzroči spremembo hitrosti procesa gorenja v kinetičnem in deloma v prehodnem področju, v katerem ne določata hitrosti niti kemična reakcija niti difuzija. V večini primerov sta velikost in aktivnost površine, na kateri poteka reakcija med gorivom in kisikom, odvisni od velikosti površine in relativnega deleža odprtih por. Povečanje površine por ugodno vpliva tudi na difuzijo kisika in reakcijskih produktov v reakcijski prostor in iz njega.

Površinska adsorpcija se pojavlja predvsem na kristalnih mejah in na napakah na kristalni mreži, to je na mestih, v katerih imajo atomi ogljika višjo energijo, kot to ustreza ravnotežnemu energetskega stanju.

Adsorpcijska sposobnost trdnih goriv se zato s spreminjanjem stopnje disperznosti grafitnih kristalov prav tako spreminja in z naraščajočo disperznostjo narašča. Tako imajo trdna goriva s fino disperzno zgradbo, oziroma s še delno neoblikovano strukturo grafita (npr. lesno oglje, polkoksi) zelo veliko adsorpcijsko sposobnost. Prav tako se s povečano disperznostjo strukture premakne setava zgorevnih plinov na zraku v smeri povečanja koncentracije CO.

Z naraščajočo temperaturo karboniziranja premogov raste stopnja grafitizacije ogljika v njih ter velikost grafitnega zrna. Zato gore goriva, karbonizirana pri visokih temperaturah, bolj počasi in se vžgo pri višjih temperaturah kot goriva, izdelana pri nižjih temperaturah. To medsebojno odvisnost med temperaturo karbonizacije in hitrostjo zgorevanja trdnih goriv smo zasledovali v naših raziskavah, o katerih poročamo. Obenem želimo prikazati, do kakšne mere se da za te vrste študij uporabiti diferencialno termično analizo.

II. PREISKAVE GORIV

1. Zgorevanje v zračni atmosferi

Poskuse smo izvedli s trdnimi gorivi, katerih lastnosti navajamo v naslednji tabeli³.

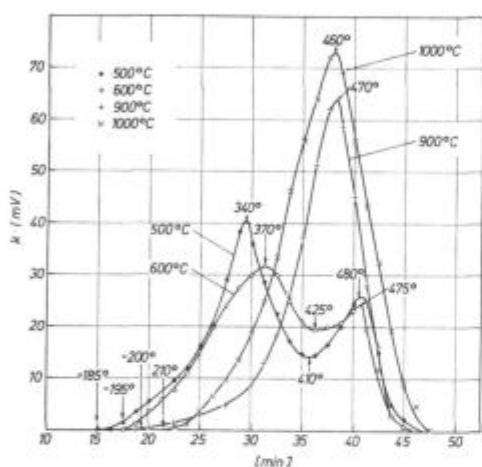
Zgorevanje smo zasledovali z diferencialno termično analizo po postopku, ki ga je opisal avtor v enem od prejšnjih objavljenih del⁴. Dva miligrama goriva, zmletoga pod 90 mikronov, smo nasuli na golo konico termoelementa in beležili razliko med temperaturama inertne snovi ter nasutega goriva. Ko se je krivulja, ki kaže razliko, odklonila od ničelne črte, to je, ko temperaturi inertne snovi in preizkušanca nista bili več enaki, je začela v našem primeru oksidacija goriva. Slika 1 kaže dobljene krivulje za goriva, izdelana pri 500, 600, 900 in 1000°C.

Prof. dr. Bogomir Dobovišek je redni profesor na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo Univerze v Ljubljani

Tabela 1:

	polkoks (A) 500° C	polkoks (B) 600° C	koks (C) 900° C	koks (D) 1000° C
vlaga	6,64	6,36	4,38	3,46
hlapno	27,46	25,89	9,62	3,79
pepel	14,38	15,56	18,33	23,55
C _{fix}	51,52	52,19	67,67	69,20
koksov ostanek	65,90	67,75	86,00	92,75
navidezna spec. teža kp/m ³	1,222	1,231	1,290	1,396
prava spec. teža	1,44	1,453	1,471	1,583
poroznost %	15,4	14,0	13,0	12,0

Določitev krivulj zgorevanja med ogrevanjem v zračni atmosferi



Slika 1

DTA goriv, izdelanih iz kosovskega lignita pri 500, 600, 900 in 1000° C.

Fig. 1

DTA of fuels made of Kosovo lignite at 500° C, 600° C, 900° C, and 1000° C

Gorivo izdelano pri 500° C, se je začelo oksidirati pri okrog 185° C. V začetku se krivulja počasi dviga, nakar sledi hitro dviganje, ki kaže na zgorevanje vse do temperature 340° C. Pri 410° C ima krivulja minimum ter ponovni maksimum pri 480° C. Podobno sliko kaže tudi DTA zgorevanja goriva, izdelanega pri 600° C. Popolnoma drugačna sta termograma zgorevanja goriv, izdelanih pri 900 in 1000° C. Tudi v teh primerih začne odklon

Tabela 2:

Temperatura °C	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	O ₂	C _n H _n	H _n	lit/kg
do 600	47,2	12,5	23,4	8,9	1,0	1,3	2601	152
600 ... 900	8,9	20,2	22,6	41,3	0,4	0,1	3621	146
25 ... 900	26,4	16,7	22,9	26,5	0,7	0,7	3570	298

od ničelne črte pri okrog 200° C kot v prejšnjih, vendar prvega maksimuma med 340 in 370° C ni več, bolj izrazit pa postane drugi maksimum med 460 in 470° C.

Za razlago dveh izrazitih period gorenja med ogrevanjem goriv, izdelanih pri 500 in 600° C se bomo poslužili nekaterih analiz kosovskega lignita³, oziroma produktov njegove karbonizacije v različnih pogojih.

Lignit je imel naslednjo analizo:

vlage 51,4 %, pepela 11,20 %, hlapnega 25,2 %, C_{fix} 14,2 %, S_{cel} 0,72 %, C... 27,2 %, H... 2,15 % in O + H... 10,76 %.

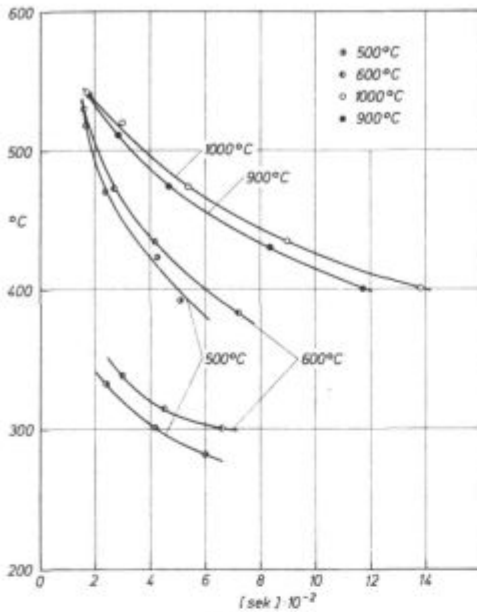
Švelna analiza po Fischerju je dala 65,1 % koksovega ostanka, 13 % švelne vode, 10 % katrana in 11,9 % plina. Sestavo destilacijskih plinov, nastalih pri segrevanju do 600° C, med 600... 900° C ter od sobne temperature do 900° C kaže tabela 2.

Pojav dveh maksimumov si razlagamo s kemično analizo ostanka po karbonizaciji, izvedeni pri 600° C. Prvi maksimum je rezultat zgoretja hlapnih snovi, drugi pa posledica zgoretja koksovega ostanka. Polkoks, ako tako imenujemo ostanek, izdelan pri 600° C, ima še vedno 27,4 % hlapnih snovi, ki vsebujejo po tabeli 2 med ostalimi plini 12,5 % CO, 23,4 % CH₄, 8,9 % H₂ in 1,3 % C-H-. Te hlapne snovi zgore pri relativno nizkih temperaturah in povzročijo prvi maksimum na zgorevni krivulji. Spodnja kalorična vrednost tega plina pa je 2600 kcal/kg. Pri temperaturah nad 900° C ostane v koksu le še pod 10 % hlapnih snovi, in sicer čim višja je temperatura koksanja, tem manj je v koksu hlapnih snovi.

2. Vpliv temperature karbonizacije na hitrost gorenja

Za določanje hitrosti smo zopet uporabili DTA. Goriva smo v inertni atmosferi ogreli do zelene temperature, nato pa spustili v reakcijski prostor zrak. Način eksperimentiranja smo opisali v delu, označenim z literaturo 4. Rezultate kažeta sliki 2 in 3.

Rezultati izotermičnih poskusov so potrdili termograme na sliki 1. Za polkoks, izdelana pri 500 in 600° C smo dobili dve ločeni območji, ki potrjujejo, da pri nizkih temperaturah zgore le hlapni del goriva (med 280... 350° C) in da zgore koksni ostanek (zgornji dve krivulji) šele pri višjih temperaturah. Koksa, izdelana pri 900 in 1000° C sta

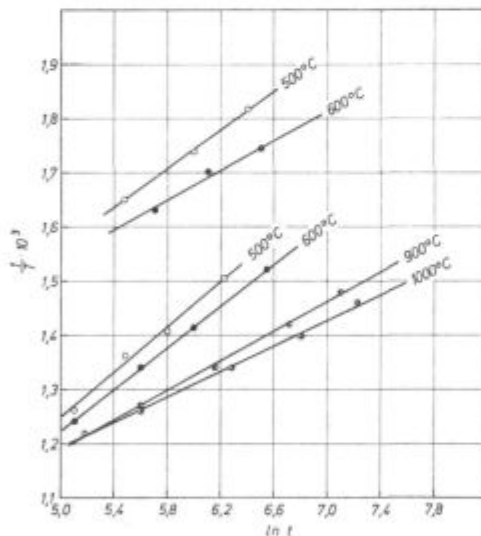


Slika 2

Izotermični poskusi zgorevanja trdnih goriv. Diagrami temperatura — čas zgoretja 2 mg goriva.

Fig. 2

Isothermal combustion experiments of solid fuels. Temperature — time diagrams for combustion of 2 mg fuel.



Slika 3

Čas zgoretja 2 mg goriva v odvisnosti od temperature.

Koordinate $\ln t - \frac{1}{T} \cdot 10^3$.

Fig. 3

Combustion time of 2 mg fuel depending on the temperature. Coordinates $\ln t - 1/T \cdot 10^3$

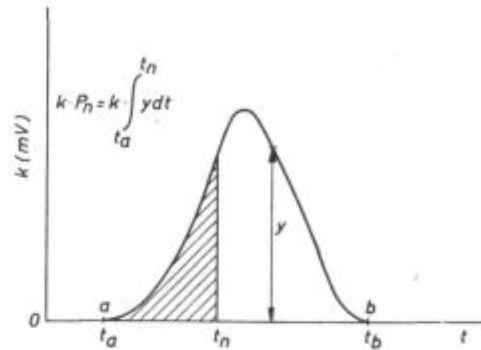
dala za izotere zgorevanja pri različnih temperaturah eno samo krivuljo odvisnosti časa gorenja.

Pri analizi DTA izkoriščamo odnos med maso zgorelega goriva in ploščino pod termogramom. Količina goriva, ki zgore, je namreč proporcionalna površini ploskve pod termogramom med krivuljo

in ničelno črto. Za določeno temperaturo je ta odnos podan z enačbo:

$$\Delta H m_g = k \cdot P = k \int_{t_a}^{t_b} y dt$$

t_a je čas začetka, t_b je čas konca reakcije (slika 4), ΔH je reakcijska toplota na enoto mase.



Slika 4

Shema termograma.

Fig. 4

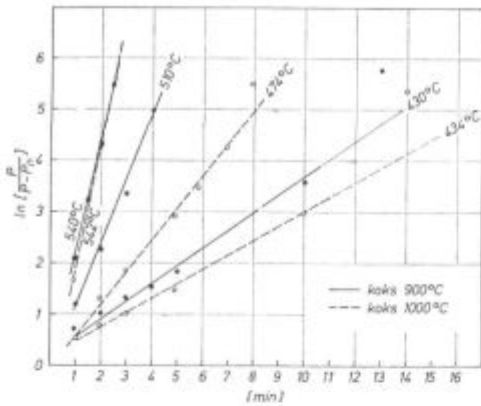
Sheme of termogram

Tako je količina goriva, ki zgore v času t_n proporcionalna površini (P_i), ki pa je enaka:

$$P_i = \int_{t_a}^{t_n} y dt$$

Postavili smo, da je zgorevanje trdnih goriv reakcija prvega reda, ker je količina dovedenega kisika na reakcijsko mesto tolikšna, da se med zgorevanjem skoraj ne spreminja. Za reakcijo prvega reda je značilno, da daje linearen odnos med logaritmom razmerja začetne in trenutne koncentracije ter časom gorenja. Skušali bomo za ta račun uporabiti maso goriva v začetku poskusa ter maso preostalega goriva po določenem času. Začetni masi goriva je proporcionalna ploščina pod termogramom med t_n in t_b , medtem ko predstavlja maso goriva, ki še ostane po določenem času t_n , razlika med ploščinama $P - P_n$. Nanašamo torej $\ln \frac{P}{P - P_n}$ v odvisnosti od časa t , upoštevajoč, da se med procesom faktorji proporcionalnosti med ploščino in reakcijsko toploto, oziroma maso goriva ne spreminjajo. Rezultate za goriva, izdelana pri 900 in 1000°C, kaže slika 5.

Krivulje kažejo v začetku zgorevanja linearen odnos, kot to ustreza reakcijam prvega reda. Po določenem času, ko postaja masa goriva, ki ga preiskujemo, vse manjša, pa se krivulje odklonijo od abscise navzgor. Ta ugotovitev velja tudi za oba polkokska. Odklon je toliko večji, čim nižja je temperatura, pri kateri sežigamo gorivo. To pomeni,



Slika 5

Odnos med $\ln \frac{p}{p_0}$ in časom gorenja t.

Fig. 5

Relationship between $\ln \frac{p}{p_0}$ and the combustion time t.

da so se kljub zelo majhnim masam goriva, s katerimi smo skušali eliminirati zunanje vplive, spreminjale fizikalne in kemične lastnosti, ki vplivajo na velikost odklona od ničelne črte, oziroma na konstanto proporcionalnosti med ploščino pod odklonom in reakcijsko toploto ali pa so nastale proti koncu poteka reakcije razlike temperature napake pri odčitavanju časa konca reakcije, ker so med preiskuvancem in inertno snovjo minimalne. Po zgorentju je namreč termoelement, na katerega smo nasuli gorivo skoraj gol, prekriva ga le zelo tanka plast pepela in se s tem seveda spremene pogoji temperaturnega prenosa od stene reaktorja na konice termoelementov.

Iz naklonskih kotov v diagramih na sliki 5 smo izračunali konstante reakcijskih hitrosti, ki so od $0,815 \cdot 10^{-2}$ do $0,105 \text{ s}^{-1}$. Vrednosti veljajo za temperature med $302 \dots 540^\circ \text{C}$.

Iz diagramov na sliki 3 smo po Arrheniusu izračunali še aktivacijske energije za sumarni proces gorenja. Privzeli smo, da je čas gorenja, potreben za zgoreenje 2 miligramov goriva, proporcionalen njegovi masi⁴ in iz enačbe:

$$t = C \cdot e^{\frac{E_A}{kT}}$$

kjer sta: C in k konstanti, t pa je čas zgorevanja — izračunali ustrežajoče aktivacijske energije (glej tabelo 3).

Tabela 3:

Temperatura karbonizacije °C	E _A aktivacijska energija cal/mol	
	A	B
500	8 660	11 105
600	9 330	10 300
900	—	11 860
1000	—	13 370

A — prvi maksimum — hlapne snovi,

B — koksov ostanek.

SKLEPI

Poskusi so potrdili, da je hitrost gorenja trdnih goriv pri določeni temperaturi odvisna od temperature karbonizacije. Z naraščajočo temperaturo karbonizacije pada oksireaktivnost kosovskega lignita. Poskusi so pokazali, da goriva, izdelana pri nižjih temperaturah, zgorevajo v dveh stopnjah, in sicer zgore najprej hlapne substance, istočasno ko se razkrajajo, šele nato pa zgore koksni ostanek. Takšni dve fazi gorenja bi verjetno lahko privzeli za gorenje nekarboniziranega goriva.

Določili smo tudi temperaturno odvisnost hitrosti gorenja za posamezna, pri različnih temperaturah izdelanega goriva. Pri tem smo uporabili DTA in znan odnos med reakcijsko toploto in ploščino pod termogramom. Izračunane so konstante za reakcijske hitrosti za reakcije prvega reda in ustrežajoče aktivacijske energije.

Literatura:

1. Dobovišek B. »Direktna redukcija železovih oksidov in reaktivnost trdnih goriv I«, RMZ, 1971, št. 1, str. 87—100.
2. Dobovišek B., J. Klarić: »Študij vpliva dodatkov Na₂CO₃ in K₂CO₃ na reaktivnost metalurškega koks«, RMZ, 1972, št. 2/3, str. 223—233.
3. Gregorc P.: »Lastnosti in ocena uporabnosti naših rjavih premogov za proizvodnjo grodlja v nizkih pečeh«, doktorska disertacija, FNT-metalurški odsek, 1958.
4. Dobovišek B., N. Smajić, A. Rosina: »Studium der Verbrennung fester Brennstoffe mittels differenz-thermischer Analyse«, Mikrochimica Acta, Heft 4, 1967, str. 639—650.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Karbonisierung unserer Braunkohlen und Lignite wird heutzutage bei der Erkenntnis, dass wir nur mit eigenen Rohstoffen unabhängig bleiben können, wieder interessant. Mit diesem Artikel möchten wir auf eine umfangreiche und bedeutungsvolle Arbeit hindeuten, welche auf diesem Gebiet vor dem Jahr 1960 geleistet worden ist.

Dieser Beitrag ist nur ein Teil des nichtveröffentlichten Materials aus den Untersuchungen welche nach dem Sim-

posium »Das Hüttenwesen und die Lignite« im Jahre 1960 in Portorož durchgeführt worden sind. In dieser Arbeit wird der Einfluss der Karbonisierungstemperatur auf die Oxyreaktivität verschieden erhaltener Halbkokse und Koks behandelt. Vor allen aber wird der differenzialthermischen Analyse und deren Anwendung für schnelle Untersuchungen einiger physikalischen und chemischen Eigenschaften der festen Brennstoffe wieder der Wert gelegt.

SUMMARY

Carbonisation of own brown coals and lignites becomes nowadays again interested when perception is taken in account that the use of domestic raw materials presents independence from import. This paper wants to call the attention to extensive and important work made in this field before 1960. It presents a part of still not published material of investigations performed after the symposium

»Ironmaking and lignites« which was in Portorož in 1960. The paper analysis the influence of carbonisation temperature on the oxyreactivity of various semi-cokes and cokes, and it again shows the applicability of differential thermal analysis for fast tests of some physical and chemical properties of solid fuels.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании спознания, что мы можем остаться независимы главным образом при употреблении домашнего сырья, карбонизация наших бурых углей и лигнитов проявила снова необходимое внимание. Цель этой статьи обратить внимание на обширную и значительную работу в этой области выполненную до 1960 г. Эта, только дополнительная, статья представляет собой часть пока еще неопубликованного материала о исследованиях вынесенных

докладом на симпозию в Портороже 1960 г на тему «Металлургия железа и лигниты». В работе рассмотрено влияние температуры карбонизации на оксидную реактивность швелькоксов и коксов приготовленных различными способами. Автор их работы снова возвращается к дифференциальном термическому анализу и его применению для быстрых определений некоторых физических и химических свойств твердого горючего материала.